

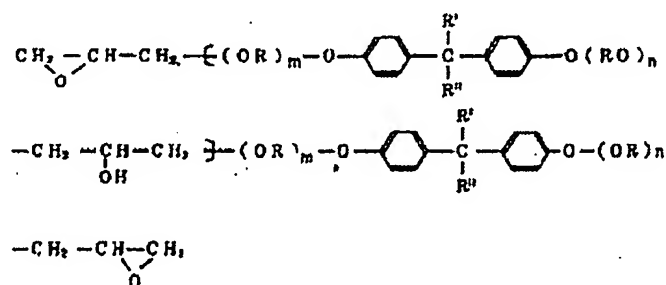
**1. Title of the invention.**

## Process for producing substrate for flexible printed wiring

## 2. Scope of claim for patent

A process for producing a substrate for flexible printed wiring which comprises impregnating a resin composition prepared by mixing, as main components,

- (1) 100 parts by weight of an epoxy resin comprising 20 to 100 parts by weight of a polyether type epoxy resin represented by the formula:



(wherein R represents an alkylene group having 2 to 4 carbon atoms, R' and R" each represent a hydrogen atom or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, and m and n each represent 1, 2 or 3), and

0 to 80 parts by weight of an epoxy resin other than the polyether type epoxy resin.

- (2) 10 to 300 parts by weight of a mixture comprising a copolymer (B) of one or more styrenes selected from styrene and  $\alpha$ -position and/or nucleus-substituted alkylstyrene and maleic anhydride (provided that 30 mol% or more of structural unit of the maleic anhydride monomer is contained), or a mixture of the copolymer (B) and a copolymer (C) of said styrenes and maleic acid alkyl half-ester (provided that 30 mol% or more of structural unit of the maleic acid alkyl half-ester monomer is contained) and/or a copolymer (C') in which a part of said copolymer (B) is alkyl esterified,
  - (3) 0 to 60 parts by weight of a reactive diluent containing at least one epoxy group in the molecule, and
  - (4) 0 to 70 parts by weight of an acrylonitrile-butadiene copolymer,
- into a fibrous insulating substrate material, overlapping it with a metal foil and pressing under heating to bind them.



特 許 願 (B)  
(特許法第38条ただし書の規定による特許出願)

昭和48年2月21日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

可撓性印刷配線用基板の製造方法

2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨

4

3. 発明の名称

住所 東京都千代田区千代田1丁目2番2号  
氏名 渡辺 清

(ほか【名】)

4. 特許出願人

住所 東京都千代田区千代田1丁目2番2号

名称(214) 住友ペークライト株式会社

代表取締役 野口 保 樹

(ほか【名】)

5. 添付書類の目録

(1) 願 書

(2) 明 細 書

(3)



1 通

1 通

通

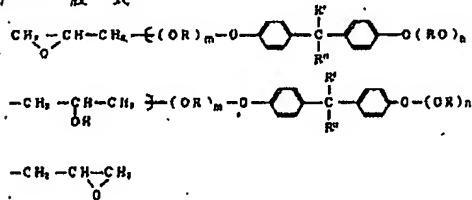
明 細 書 (B)

1. 発明の名称

可撓性印刷配線用基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し R<sup>1</sup>は炭素原子数2~4のアルキレン基、R<sup>2</sup>は水素原子、又は炭素原子数が1~5のアルキル基、m、nは1、2又は3)で表わされるポリエーテル型エポキシ樹脂20~100重量部と、該ポリエーテル型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂0~80重量部とから成るエポキシ樹脂分100重量部

(2) スチレン並びに、α位及び/又は核置換アルキルスチレンの中から選ばれた1種又は2種以上のス

⑪特開昭 49-109476

⑬公開日 昭49.(1974) 10. 17

⑫特願昭 48-20247

⑭出願日 昭48.(1973) 2. 21

審査請求 未請求 (全10頁)

庁内整理番号

⑮日本分類

7166 37

259D124

6650 57

59 G401

チレン類と無水マレイン酸との共重合体(D) (但し無水マレイン酸単量体の構造単位を30モル%以上含む)、又は該共重合体(D)と、該スチレン類とマレイン酸のアルキル半エステルとの共重合体(E) (但しマレイン酸半エステル単量体の構造単位を30モル%以上含む) 及び/又は該共重合体(E)を一部アルキルエステル化した共重合体(C')との混合物10~30.0重量部

(3) 分子内に少なくとも1個以上のエポキシ基を含む反応性希釈剤0~60重量部

(4) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体0~70重量部を主たる成分として混合してなる樹脂組成物を、線維質絶縁基材に含浸し、金属箔を重ね合わせて、加熱圧着することを特徴とする可撓性印刷配線用基板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、可撓性印刷配線用基板の製造方法に関し、その目的とする所は、強固な接着力を有し、かつ優れた可撓性と耐熱性及び耐薬品性を兼ね備えた実装上、極めて有用な印刷回路用基板を得ることにある。

近年、電子、電気工業の発展に伴い、通供機器、民生機器等の部品の実装方式の簡略化、小型化、高信頼度、高性能が要求されており、高密度かつ高性能の印刷配線板の使用が望まれている。

特に最近で、折り曲げて立体的に実装できる可撓性印刷配線板は上記の要求を満たし、従来の硬質印刷配線板では、不可能であった立体配線による配線の合理化を達成できる点で有利であり、応用分野が益々拡大されている。

可撓性印刷配線板の絶縁基材としては、一般に可撓性に富んだプラスチックが用いられ、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニールフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリイミドフィルム等が使用されている。

しかし乍ら、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリ塩化ビニールフィルム等は、いずれも印刷配線板の機器への実装時に必要な半田耐熱性(260℃以上)に乏しく、又ポリアミドイミドフィルム、ポリイミドフィルムは耐熱性は優れているが、価格が非常に高価であり、汎用の装置には価格面で使用が難しい大きな欠点がある。

しい。

樹脂組成物の必要性能としては、繊維質絶縁基材の優れた電気性能、耐熱性等と同様の性能を有し、可撓性に富み金属箔と密着した接着性を示し、印刷配線用基板の加工時の耐薬品性を有することである。特に、可撓性に対して耐熱性、耐薬品性は樹脂の性質として相反するものであり、これを共有する樹脂組成物を見出すことは、一般に困難とされていた。

接合法としては、従来の積層板を製造するのと同様の形式で、樹脂組成物を繊維質絶縁基材に含浸して、金属箔を重ね合わせてプレス機を用いて0.5～3.0時間程度、加熱圧着して製造する方法が一般に用いられている。

しかし、フレキシブルの形態から考慮すると、ロールによる圧着方法を採用し、連続的に製造することが有利であり、それが可能となれば、大巾な製造工程の短縮となり、生産性の向上、コストダウンが計れる。ロールによるラミネート方式を採用するには、非常に短時間での圧着で、即ち0.5～5.0秒程度の圧着で強固な接着性等、前記し

る。

そこで本発明者等は、優れた機械的特性、電気的特性、化学的特性、及び寸法安定性を有しており、しかも耐熱性に優れ価格も安価な樹脂含浸性のある繊維質絶縁基材を用いた可撓性印刷配線板の開発を試みた。

一般に繊維質絶縁基材は上記の様な種々の特長を有しているが、これに樹脂を含浸して薄層の絶縁基板とした場合、折れ易い欠点を持っている。特に一般の熱硬化性樹脂を含浸せしめたものは、その欠点が顕著に現われる。即ち通常のエポキシ樹脂、フェノール樹脂等を含浸して金属箔と接着させたものは、硬くて折れ易く印刷配線板として折り曲げて使用する時に立体配線の実装上の信頼性に欠ける。

又、熱可塑性樹脂を用いると可撓性を有するが耐熱性に欠ける。それ故、優れた性能を有する繊維質絶縁材料を、可撓性印刷配線用基板に適用すれば、含浸する樹脂組成物の性能が、可撓性印刷配線板としての基本特性を満足せねばならず、それを見出すことは非常に重要であり、又極めて難

たプリント板として必要な諸性能を保持する樹脂組成物が必要であり、このような樹脂組成物を得ることは非常に難しい。

本発明者等は、これらを克服するために種々の樹脂組成物の検討を行い、特殊な可撓性に富んだエポキシ樹脂と、それ以外のエポキシ樹脂と反応性エポキシ希釈剤と、特殊な酸系高分子硬化剤と合成ゴムを混合した樹脂組成物を見出し、これを繊維質絶縁基材に含浸することにより、繊維質絶縁基材の優れた特長である耐熱性、寸法安定性等の諸性能を生かし、かつ、その欠点である折れ易さを十分に補った性能を有する可撓性印刷配線用基板が得られた。しかもこの樹脂組成物は速硬化性であるため、製造方法が従来のプレス方式は勿論ロール方式の短時間圧着で連続的に製造することが可能となり、この方法により大巾な製造工程の短縮、生産性の向上となり、大巾な製造原価の低減化が計れる。

樹脂組成物の主体となる特殊エポキシ樹脂と酸系高分子硬化剤は個々に使用した場合は、前記した特長を十分發揮することはできず、両者を併用

することにより、その裨利効果で極めて顕著に優れた性能を有するものである。

纖維質絶縁基材、金属箔及び樹脂組成物の種類  
について纖維質絶縁基材としては、ガラスクロス、  
ガラスマット、ガラス不織布又は紙、クラフト紙、  
リッチー紙、ポリアミド紙、アスベスト紙、綿布、  
及び、これらの混抄紙又は布等であり、これらの  
基材は樹脂の含浸性がよく印刷配線用基板として  
必要な優れた耐熱性、寸法安定性、機械的特性、  
化学的特性、電気的特性等を有している。

金屈箔としては、銅箔、アルミ箔、ニクロム箔等であり、導電性の良好な箔である。

厚さは15～105μが好ましく、必要によつては配線板加工時に金、ニッケル、半田、鉛等の表面メッキを施す事もある。

配線回路の接着強度をより一層向上させるために、  
融軟基材と接着する金属箔の面を、研磨特による  
機械的処理、クロム酸-硫酸混液等による化学薬  
品処理を施す事もある。

又、捲着剤付金屬箔を用いるとより強固な接着力が得られる。捲着剤としては、フェノール系、エ

を使用する。この樹脂を本発明に於いては、ポリ  
エーテル型エポキシ樹脂と呼ぶ。

一般に可撓性に富んだエポキシ樹脂は、硬化後、通常のエポキシ樹脂に比べて耐熱性、耐薬品性に乏しい傾向にあるが、本発明で用いるポリエーテル型エポキシ樹脂は、直鎖状のアルキレンオキサイド基が、分子構造の骨格に直接結合しているので非常に可撓性に富み、しかも、構造上も非常に安定である。

そして、特殊な酸鹼高分子硬化剤との併用により硬化後は、諸薬品や外部熱に対し、劣化や分解の傾向が少なく、エポキシ樹脂の優れた電気的性質等を保持しつつ耐熱性、耐薬品性にも優れ、しかも可塑性に富んだ樹脂硬化物を与える。ポリエーテル型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、通常ビスフェノール類とエピクロルヒドリンを反応させて得るビスフェノール系、エポキシ樹脂、ハロゲン化ビスフェノール類とエピクロルヒドリンを反応させて得るハロゲン化ビスフェノール系エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、とエピクロルヒドリンとを反応させて得るノボラック系エポキシ

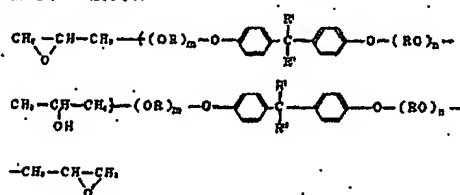
特開 昭49-109476(3)

ポキシ系、ブチラール系、ゴム系ポリエステル系、ポリウレタン系、及びその混合物等の汎用の金属  
 箔用接着剤でよい。

接着剤の厚みは、 $20 \pm 10 \mu$  が好ましい。

樹脂組成物は主として、可塑性に富んだ特殊エポキシ樹脂、それ以外のエポキシ樹脂、酸系高分子硬化剤、反応性エポキシ希釈剤、合成ゴムより成る。

可撓性に富んだエポキシ樹脂として、本発明では、ビスフェノール型アルキレシオキサイドにエピハロゲンヒドリンを反応させて得たエポキシ樹脂で、一般式A



(但し、 $R$ は炭素原子数2~4のアルキレン基、 $R_1$ ,  $R^2$ は水素原子又は炭素原子数が1~5のアルキル基、 $n$ ,  $m$ は1, 2又は3)を有するもの

樹脂、等の一般に広く使用されている種々のエポキシ樹脂を用いることが出来る

これらの樹脂は、その末端のエポキシ基が硬化剤と反応して架橋することにより、優れた電気的性質、耐熱性、接着力、耐薬品性を示すが、硬化後の樹脂は硬く、可撓性に欠けるので本発明の樹脂組成物への添加量は、可撓性を損わない程度で、その優れた諸性能を生かす範囲内での混入が望ましい。

反応性エポキシ希釈剤としては、脂肪族アルコールのグリシジルエーテル、フェノール類のグリシジルエーテル、アルキレングリコールのグリシジルエーテル、フェノキシアルキルアルコールのグリシジルエーテル、飽和又は、不飽和脂肪族のグリシジルエステル、及び脂肪族又は芳香族オレフィンのエポキシサイド等の分子内に少なくとも、1個のエポキシ基を有する低分子エポキシ化合物であり、例えば、ブチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ブタンジオールジ

リンジルエーテル、アクリル酸もしくはノタアクリル酸のグリシジルエステル等である。

ポリエーテル系エポキシ樹脂と以下に示す酸系高分子硬化剤とを併用した樹脂組成物は、可塑性に富んでいるが、このエポキシ樹脂のモノマーに近い構造系を有するエポキシ希釈剤を添加することにより、更に可塑性に富み、又接着強度も向上するので、樹脂組成物に添加する方が好ましい。

但し、割合としては、エポキシ樹脂及び硬化剤と反応し得る範囲で用いないと、未反応の希釈剤が残り、耐熱性、耐薬品性等を低下させるので使用量は限定される。

酸系高分子硬化剤として用いるのは、ステレン並びに、 $\alpha$ 位及び/又は核置換アルキルステレンの中から選ばれた1種又は2種以上のステレン類と無水マレイン酸との共重合体で無水マレイン酸単量体の構造単位を30モル%以上含むもの（本発明においてはこれを共重合体(D)と呼ぶ）、又は該共重合体(D)と、該ステレン類とマレイン酸のアルキル半エステルとの共重合体でマレイン酸半エステル化物単量体の構造単位を30モル%以上含む

特開 昭49-109476(4)  
もの（本発明においてはこれを共重合体(E)と呼ぶ）及び/又は該共重合体(E)を一部アルキルエステル化した共重合体（本発明においてはこれを共重合体(F)と呼ぶ）との混合物であり、要約すれば、上記のステレン類と無水マレイン酸との共重合体(D)単独、又は共重合体(D)と、ステレン類-マレイン酸部分エステル型共重合体(G)及び(C')の中から選ばれた1種以上の共重合体との併用の形で使用される。

共重合体(G)及び(C')は、最終的に上記のステレン類とマレイン酸部分エステルとの共重合体構造を有するものであって、マレイン酸部分エステルは共重合の段階で、半エステル化物を使用するか或いは無水マレイン酸を共重合させた共重合体(D)に高分子のエステル化反応を行なうかのいずれかにより導入されるものである。

共重合体(D)におけるステレン類と無水マレイン酸、及び共重合体(G)、(C')におけるステレン類とマレイン酸部分エステルの比率は無水マレイン酸もしくはマレイン酸部分エステルの単量体構造単位を30モル%以上含まれるものであるが好まし

くは50~80モル%のものである。

(以下、本発明においては、共重合体(D)に属するものをステレン-無水マレイン酸系共重合体、共重合体(G)、(C')に属するものをステレン-マレイン酸エステル系共重合体と総称する)

核置換アルキルステレンの例としては、メチルステレン、ジメチルステレン、エチルステレン、*tert*-ブチルステレン、*n*-ヘキシルステレン、*n*-オクタールステレン、2, 4, 5-トリイソプロピルステレン等、 $\alpha$ 位置換ステレンの例としては、 $\alpha$ -メチルステレン、 $\alpha$ 位及び核置換ステレンの例としては、*p*-メチル- $\alpha$ -メチルステレン、*p*-イソプロピル- $\alpha$ -メチルステレン、2, 3-もしくは3, 4ジメチル- $\alpha$ -メチルステレン等があるが、置換アルキル基の炭素原子数が1~4個のものが好ましい。

マレイン酸のアルキル半エステルもしくは、アルキル部分エステルのアルキル基としてはエチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*tert*-アミル、*n*-ヘプタ

ル、*n*-オクタール、2-エチル-1-ヘキシル、*n*-ノニル、*n*-デシル等々炭素原子数が1~20個のものをを用い得るが、炭素原子数1~10個のものが好ましい。

ステレンもしくはアルキル置換ステレンは、1種もしくは2種以上を用いることができ、共重合体中の無水マレイン酸もしくはマレイン酸部分エステルの構造単位が30モル%以上含まれる範囲内で自由に共重合比率を選ぶことができる。

これらのステレン-無水マレイン酸系共重合体及びステレン-マレイン酸エステル系共重合体の数平均分子量は1000~60000程度のもを用いるが2000~30000のものが好ましい。

これらの共重合体は、一般のエポキシ樹脂用硬化剤に比べて、高分子の硬化剤であることが特徴であり、これがポリエーテル型エポキシ樹脂との併用により、本発明を完成される因となった。

一般に硬化剤は、ポリエーテル型エポキシ樹脂、それ以外のエポキシ樹脂及び反応性エポキシ希釈剤のエポキシ基に反応し得る物質であるので、硬

化剤の選択は樹脂全体の性能に大きな影響を及ぼす。

樹脂組成物が、硬化後も可撓性に富むには、架橋密度が低くなければならない。一般の硬化剤を用いて架橋密度を低くすると、分子内に未硬化物が残り、そのために分子間の結合が弱くなり、製品や溶剤等に侵され易い。

又、完全硬化迄反応させると、架橋密度が高くなり可撓性を低下させる。

本発明においては、硬化剤としてステレンー無水マレイン酸系共重合体、又はステレンー無水マレイン酸系共重合体とステレンーマレイン酸エステル系共重合体との混合物を用いるが、これらの物質は高分子化合物であるので、完全硬化後も架橋密度が低い。

それ故、硬化物は可撓性に優れ、しかも安定な高分子物質であるので薬品や熱に対しても優れており、ポリエーテル型エポキシ樹脂の可撓性を十分保持し、しかも両物質の併用により、その相補効果で耐熱性、耐薬品性、接着性に優れた樹脂組成物となる。

る高ニトリル共重合体である。

特にアクリロニトリル分の多い共重合体を用いることにより、C-N-基が増えて極性が強くなり、強固な接着性を与え、可撓性を増大せしめる。

更にこの共重合体は、ブタジエン分が少ないため、合成ゴムの欠点である電気性能耐熱性等を低下させることが少ない。

それ故、より強固な接着性、及び可撓性を得るためには、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を混入するのが好ましいが、余り多すぎると電気性能、耐熱性等を低下させるので使用量は限定される。

これらの成分に加えて、ポリウレタン、天然ゴム、ポリサルファイド、ポリアミド、ポリエステル等の可撓性賦与剤及び耐熱剤、充填剤、着色剤等の少量を添加してもよく、これらを添加することにより、プリント配線板として、特殊な用途への適用が計れる。

以上、記述した各成分の配合割合は、ポリエーテル型エポキシ樹脂20~100重量部、それ以外のエポキシ樹脂0~80重量部の範囲で合計が

特開 昭49-109476 (5)

これらの共重合体の中で、共重合体(B)は、無水マレイン酸を含有しているため、非常に反応性に富んでおり、この硬化剤を使用した樹脂組成物は、硬化時間が大巾に短縮され速硬化性となる。

これに共重合体(C)及び/又は(C')を併用すると、硬化時間は長くなり、その混入量により適切な硬化時間に調整することができる。

このように、樹脂組成物の硬化時間が短くなるとにより、印刷配線用基板を製造する際、一般のプレス方式での加熱圧着時間が短縮され、サイクルアップすることは勿論、ロール方式による短時間圧着にも適用することができ、連続的に基板を製造することが可能となる。

なお、硬化反応を更に促進するために、トリシメチルアミノメチルフェノール等の3級アミンを少量添加することも好ましい。又、通常のエポキシ樹脂硬化剤を可撓性を損わない範囲で多少併用することも可能である。

合成ゴムとしては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体であり、アクリロニトリル/ブタジエンの割合が25~50/50~75重量部から成

100重量部になるようにして、反応性エポキシ希釈剤を0~60重量部、共重合体(B)、又は共重合体(B)と、共重合体(C)及び/又は共重合体(C')との混合物10~300重量部、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体を0~70重量部、は混合したもの、好ましくはポリエーテル型エポキシ樹脂40~100重量部、それ以外のエポキシ樹脂0~60重量部の範囲で合計が100重量部に成るようにして、反応性エポキシ希釈剤5~40重量部、共重合体(B)、又は共重合体(B)と、共重合体(C)及び/又は共重合体(C')との混合物30~200重量部、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体5~50重量部混合した樹脂組成物が良い。

なお、共重合体(B)を単独で用いる以外に、共重合体(B)と、共重合体(C)及び/又は(C')とを混合して用いる場合の混合割合は、共重合体(C)及び/又は(C')に共重合体(B)を10重量部以上混合したもの、好ましくは、30重量部以上混入したものが良い。この範囲内で混合した樹脂組成物を、繊維質絶縁基材に含浸して、ロール方式又はプレス方式で金箔と接合したものは、可撓性に富み、しかも強固

な接着力、耐薬品性、耐熱性を有し、かつ機械的特性、電気的特性、寸法安定性等の必要特性に於いて、バランスのとれた優れた性能を有する。又、速硬化性にも富んでいるので、印刷配線用基板を製造する際に、プレス方式による製造時間の短縮は勿論、ロール方式により連続的に製造することができ、大巾な生産性の向上、製造原価の低減化が計れる。

樹脂組成物の配合割合が、この範囲外では、本発明の特長である優れた諸性能を満たしたり、製造法の簡略化を計ることは難しい。ポリエーテル型エポキシ樹脂と、それ以外のエポキシ樹脂の混合割合で、合計が100重量部に成す場合、ポリエーテル型エポキシ樹脂が、20重量部以下の場合、即ち通常のエポキシ樹脂が多いと硬化後の架橋密度が高くなり、樹脂組成物が固くなるので可撓性を低下させる。

反応性エポキシ希釈剤を、エポキシ樹脂100重量部に対し、60重量部以上混入すると、未反応希釈剤が残ったり、又分子鎖の結合が弱くなり耐熱性、耐薬品性が劣る。

薬性を低下させる。また、この合成ゴムは用いなくともよいが5重量部以上混合すると、ロール圧着時にける短時間圧着による接着力を高める効果がある。

本発明の樹脂組成物は、アセトン、トルエン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、もしくは、ジオキサン、及びそれらの2種以上の混合物等の一般の有機溶剤に溶ける。

印刷配線用基板を製造する方法は、溶剤で溶かされた樹脂組成物を、塗布乾燥機を用いて樹脂量を、繊維質絶縁基材に対して20~70重量%、好ましくは30~60重量%含浸させて130±40℃で、1~30分乾燥して、溶剤を蒸発させて樹脂組成物を半硬化の状態にする。

この樹脂組成物の含浸した繊維質絶縁基材の1枚、又は複数枚を全体の厚さが2.0~3.0mmの範囲内で、好ましくは5.0~20.0mmの範囲内で重ね合わせて、その外側の片方又は両方に金属箔を重ね合わせて、ラミネーターのロール又はプレス機の熱板を用いて加熱、加圧次いで冷却することにより、可撓印刷配線用基板をつくること

特開 昭49-109476(6)

スチレン-無水マレイン酸系共重合体、又はスチレン-無水マレイン酸系共重合体とスチレン-マレイン酸エステル系共重合体との混合物を、エポキシ樹脂100重量部に対し、300重量部以上添加した場合、硬化後の樹脂が硬くなり可撓性に欠ける。100重量部以下の場合、未反応のエポキシ基が残り、耐熱性、耐薬品性、接着力を低下させ、樹脂組成物の硬化時間も長くなり、ロール方式による短時間圧着方式で製造した際に、樹脂組成物の硬化度が小さく、耐薬品性、耐熱性等に劣る。

また、共重合体(B)と共重合体(C)及び/又は(C')との混合割合で、共重合体(B)が10重量%以下、即ち共重合体(C)及び/又は(C')が90重量%以上の場合も樹脂組成物全体の硬化時間が長くなり、ロール方式で製造すると前記同様、諸性能を低下させる。

アクリロニトリル-ブタジエン共重合体が、70重量部以上混入した場合は、耐熱性、電気性能等を低下させ、又、製造時、繊維質絶縁基材に樹脂組成物を含浸して乾燥した後、ベタツキが生じ作

より、可撓印刷配線用基板をつくること。圧着条件は、温度100~200℃、圧力5~200kg、加熱時間は、ロール方式では0.5~10秒、プレス方式では15~180分の範囲で好ましくは温度120~180℃、圧力10~120kg、加熱時間はロール方式では0.5~5秒、プレス方式では30~120分の範囲が良い。

本発明の樹脂組成物を用いることにより、非常に短かい圧着時間で、印刷配線用基板を製造することができる。

この条件の範囲で製造することにより、諸特性に於いて極めて優れた性能を有するものが得られる。この範囲外の条件では、即ち、繊維質絶縁基材への樹脂の含浸量が少ないと、金属箔との接着性が低く、又この含浸された基材を、複数枚重ね合わせた場合に、層間剥離を生じ易くなる。

多いと塗布された表面が不均一になり、製品の外観を損ね易くし、又溶剤を蒸発させる時間が長くなり、生産性を低下させる。

乾燥温度が低く時間が短かい場合は、溶剤の蒸発が不充分となり、乾燥後ベタツキが生じて異物等

が付着しやすく、樹脂の硬化度も小さくその後の圧着加熱時間を長くせねばならない。乾燥温度が高く、乾燥時間が長い場合は、樹脂組成物の硬化が進みすぎて次の工程で、金属箔と圧着した時に反応性が低く、接合強度を低下させる。圧着温度が低い、プレス時間が短い場合は、樹脂が完全硬化せず、又溶剤も残留するので耐熱性、耐薬品性等、製品の諸性能を低下させる。圧着温度が高い場合は、金属箔が酸化による劣化を生じて変色して製品の外観を損ね、又もろくなり印刷配線用基板の突折折り曲げ時に可撓性を低下させる。

圧着時間が長い場合も同様であるが、特にロール方式で時間を長くするには、圧着ロールを大きくするか、又は、圧着速度を遅くせねばならない。ロールを大きくするには、経費的に非常なコストアップになり、又速度を遅くすると生産性が低下する。

可撓性の評価は、JIS・P-8115の規格に従いMIT型耐折試験機を用いる。

試験条件は、折り曲げ面の曲率半径は0.8mm、折

り曲げ角度は片側135度、両側で270度、折り曲げ速度は175回/分、荷重は100g/mm、試験片形状は15×110mmである。

このような条件で、金属箔をエッチング等により取除いた印刷配線用基板を、試料として折り切れる迄の回数を測定する。

例えば、通常のエポキシ-ガラス印刷配線用硬質基板の耐折性は200mm以下の厚みの基板では、1~15回であり、多くとも20回で折り切れるが、本発明の可撓性を賦与したエポキシ-ガラス基材印刷配線用基板は、200回以上であり、200mm以下の厚みの基板では500~1000回又はそれ以上の折り曲げ性を有して、本発明の顕著な効果が現われる。

本発明により特定の樹脂組成物を、繊維質絶縁基材に適用して得られる可撓性印刷配線用基板は1mm程度の厳しい折り曲げに耐え、小型化された電子機器の狭いスペースに折り曲げて立体的に実装するための十分な可撓性を有している。

また、印刷配線用基板の加工時に於ける溶剤や、薬品等による処理に充分に耐え、しかも使用時の

寸法安定性及び耐熱性を要求される高性能の樹脂に組み込まれる配線板として使用できる。

更に配線板を実装する場合、他の配線板、部品、ワイヤー等と接合加工する際の半田付け工法が、エポキシ-ガラス等を基板とした一般の硬質印刷配線用基板と同様の方法である共晶ハンダの加工温度(260℃)以上で容易に接合加工できる。そして価格的にも一般のエポキシ-ガラス金属箔硬質基板と同程度の原材料費であるので、ポリイミド、ポリアミドイミド等のフィルムベースに比べて側面面で非常に有利である。

これに対し、従来の汎用可撓性印刷配線基板の代表的なものであるポリエステルベース等は、その接合加工に於いて低融点ハンダを用いたり、断熱板等の特殊な治具を用いねばならず、接合後の信頼性にも乏しい。

本発明による印刷配線用基板は、可撓性、耐熱性、側面面及び他の諸特性を兼備しており、新しい汎用印刷配線用材料として実用上極めて価値の高いものである。

#### 〔実施例1〕

ビスフェノール系エポキシ樹脂(シエル社製品エピコート#100-1)60重量部、ビスフェノールAとエチレンオキサイドを、酸性触媒下で、反応させて得られる2価アルコールを、エピクロルヒドリンの縮合により得たポリエーテル型エポキシ樹脂40重量部、ナチルグリシジルエーテル30重量部、無水マレイン酸を50モル%含むジメチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体120重量部をメチルエチルケトンで混合溶解して、濃度30重量%にしたものを厚さ100mmのグリシドキシプロピルトリメトキシシラン処理を施したガラスクロスに40重量%含浸する。

130℃で5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスクロス1枚を、35mmの銅箔とロール方式により圧着して銅張板を作った。

圧着条件は、温度150℃、圧力15kg、圧着時間1秒である。

この銅張板の一般性能を図1に、基板の耐折強さを図2に示す。

又、この溶剤に混合溶解された樹脂組成物を、



150℃に加熱された熱板上に置き、溶剤が蒸発後完全硬化するまでの時間（以下ゲルタイムと呼ぶ）を測定した。

その結果を表3に示す。

〔実施例2〕

ビスフェノールAとプロピレンオキサイドを、酸性触媒下で反応させて、得られる2価アルコールと、エピクロヒドリンの縮合により得たポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、フェニルグリシジルエーテル30重量部、無水マレイン酸を45モル多含むスチレンと、メチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体100重量部を、メチルエチルケトンに混合溶解して、濃度30重量多にしたものを、厚さ100μのリンター紙に約40重量多含浸する。120℃で5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したリンター紙1枚とフェノール変性ゴム系接着剤を約30μ付着した厚さ35μの銅箔とをロール方式により加熱圧着して、銅張板を作った。

圧着条件は、温度170℃、圧力20kg、圧着時間2秒である。

タイムを測定した。

その結果を、表3に示す。

〔実施例4〕

ノボラック系エポキシ樹脂（シエル社製品エポコート#154）40重量部、実施例2で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂60重量部、ヘキサンジオールのグリシジルエーテル20重量部、無水マレイン酸を50モル多含むスチレンと無水マレイン酸の共重合体40重量部、マレイン酸のイソブチル半エステル化物を55モル多含む、ジメチルスチレンとマレイン酸イソブチル半エステル化物の共重合体160重量部、アクリロニトリルを40重量多含むアクリロニトリル-ブタジエン共重合体40重量部を、トルエン50重量多とメチルエチルケトン50重量多の混合溶剤で、混合溶解して、濃度35重量多にしたものを、厚さ50μのメタクリレートクロミダクロリド処理を施したサーフェシング用ガラスマットに、約30重量多含浸する。130℃で5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスマット3枚を、約50μのニクロム箔に重ね合わせプレス機により、加熱

この銅張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を表3に示す。

〔実施例3〕

実施例1で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、無水マレイン酸を40モル多含むスチレンと、メチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体80重量部を、アセトンで混合溶解して、濃度25重量多にしたものを、厚さ80μのポリアミドペーパーに約50重量多含浸する。

120℃で5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したポリアミドペーパー2枚を50μアルミ箔と重ね合わせて、プレス機により、加熱圧着してアルミ張板を作った。

圧着条件は、温度150℃、圧力60kg、圧着時間90分である。

このアルミ張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲル

圧着してニクロム張板を作った。

圧着条件は、温度170℃、圧力100kg、加熱時間150分である。

このニクロム張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を、表3に示す。

〔実施例5〕

実施例2で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、ブタンジオールのグリシジルエーテル10重量部、無水マレイン酸を60モル多含むジメチルスチレンと無水マレイン酸との共重合体を、n-ヘプチルアルコールでカルボキシル基の40モル多をエステル化した共重合体50重量部、無水マレイン酸を60モル多含むジメチルスチレンと無水マレイン酸との共重合体100重量部、アクリロニトリル30重量多含むアクリロニトリル-ブタジエン共重合体20重量部をジメチルホルムアミドで混合溶解して、濃度40重量多にしたものを、厚さ50μのアミノプロピルトリ

エトキシミラン処理を施したガラスペーパーに約60重畳部を被覆する。

150℃で3分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスペーパー1枚を、厚さ70μの銅箔とロール方式により、加熱圧着して銅張板を作った。圧着条件は、温度140℃、圧力20kg、圧着時間2秒である。

この銅張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を表3に示す。

#### 〔実施例6〕

実施例1で用いたポリエーテル型エポキシ樹脂100重量部、クレジルグリシジルエーテル4.0重量部、マレイン酸のイソプロピル半エステル化物50モル多含んだ、 $\alpha$ -メチルスチレンとマレイン酸イソプロピル半エステル化物の共重合体9.0重量部、無水マレイン酸50モル多含むスチレンと、 $\alpha$ -メチルスチレンと無水マレイン酸の共重合体9.0重量部を、テトラヒドロフランで混合溶解

して、厚さ50μのアミノプロピルトリエトキシミラン処理を施したガラスクロスに、約50重畳部を被覆する。

150℃で5分間乾燥後、この樹脂組成物を含浸したガラスクロス1枚を、厚さ30μのアルミ箔とロール方式により、加熱圧着してアルミ張板を作った。圧着条件は、温度170℃、圧力10kg、圧着時間0.5秒である。このアルミ張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。

又、実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。

その結果を表3に示す。

#### 〔比較例1〕

ビスフェノール系エポキシ樹脂（シエル社製エポコート#1001）100重量部、メタジアンアミン12重量部の2元成分を、メチルエチルケトンで混合溶解して、濃度30重量多にしたものを、厚さ約100μのグリシドキシプロピルトリエトキシミラン処理を施したガラスクロスに約40重畳部を被覆する。

150℃で10分間乾燥後、この樹脂組成物を含

浸したガラスクロス1枚を、35μの銅箔に重ね合わせて、プレス機により加熱圧着して、銅張板を作った。圧着条件は、温度170℃、圧力80kg、加熱時間180分である。この銅張板の一般性能を表1に、基板の耐折強さを表2に示す。又実施例1と同様の方法で、樹脂組成物のゲルタイムを測定した。その結果を表3に示す。

#### 〔比較例2～4〕

比較例1で用いた通常のエポキシ樹脂と、硬化剤の組成物を実施例2・3及び4で用いたリソナー紙、ポリアミドペーパー、ガラスマットにそれぞれ比較例1と同様の方法で含浸させたのち、実施例2・3及び4と同一構成の金属張り板を得た。これらの金属張り板の性能は、接着強度、耐薬品性、半田耐熱性、電気的特性は実施例1と同等であったが、基板耐折強さ、ゲルタイムに顕著な差が認められた。

その結果を表2・3に示す。

なお、測定方法は実施例1と同様である。

表 1

項 目	試 験 法	測定及び条件	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
絶縁抵抗 (Ω)	JIS C-6481	A	1×10 <sup>10</sup> 5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup>	5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup>	3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup> 1×10 <sup>10</sup>	2×10 <sup>10</sup> 1×10 <sup>10</sup> 5×10 <sup>9</sup>	5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup>	5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup>	3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup> 1×10 <sup>10</sup>
表面抵抗 (Ω)	JIS C-6481	A	7×10 <sup>10</sup> 4×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup>	5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup>	3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup> 1×10 <sup>10</sup>	2×10 <sup>10</sup> 1×10 <sup>10</sup> 5×10 <sup>9</sup>	5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup>	5×10 <sup>10</sup> 3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup>	3×10 <sup>10</sup> 2×10 <sup>10</sup> 1×10 <sup>10</sup>
体積抵抗率 (Ω-cm)	JIS C-6481	A	1×10 <sup>12</sup> 7×10 <sup>11</sup> 5×10 <sup>11</sup>	5×10 <sup>11</sup> 3×10 <sup>11</sup> 2×10 <sup>11</sup>	3×10 <sup>11</sup> 2×10 <sup>11</sup> 1×10 <sup>11</sup>	2×10 <sup>11</sup> 1×10 <sup>11</sup> 5×10 <sup>10</sup>	5×10 <sup>11</sup> 3×10 <sup>11</sup> 2×10 <sup>11</sup>	5×10 <sup>11</sup> 3×10 <sup>11</sup> 2×10 <sup>11</sup>	3×10 <sup>11</sup> 2×10 <sup>11</sup> 1×10 <sup>11</sup>
引張強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	JIS C-6481	A	21	2.5	1.8	2.6	2.3	1.9	2.0
引張伸び (%)	JIS C-6481	(180度方向引張)	—	—	—	—	—	—	—
耐薬品性	JIS C-6481	15% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 70% H <sub>2</sub> O, 15% H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 90分浸漬	—	—	—	—	—	—	—
半田耐熱性	JIS C-6481	半田浴70℃ 240分 200℃ 20分	—	—	—	—	—	—	—

表 2

系	基板折り曲げ回数
実施例 1	1000
" 2	850
" 3	700
" 4	300
" 5	1200
" 6	1800
比較例 1	12
" 2	7
" 3	3
" 4	1

荷重 100g/㎡

以上の様に、本発明で得た印刷配線用基板は、  
繊維質熱線基材の優れた性能を維持しつつ、かつ、  
可撓性、生塑性に富みその効果は極めて顕著であ  
ることが判る。

特許出願人 住友ベークライト株式会社

3

点	タイム(秒)
実例 1	18
" 2	10
" 3	15
" 4	62
" 5	35
" 6	20
比較例 1	800
" 2	800
" 3	800
" 4	800

それに加え、表 2 より一般の印刷用紙用蒸板（比

(1) 藉明者

住氏  
所名

山岡重錦

和泉町 7145

(2) 特許出願人

住所

昭 51 10. 2 発

特許法第17条の2による補正の掲載

昭和 48 年特許願第 202 47 号(特開昭

49-109476 号 昭和 49 年 10 月 17 日

発行公開特許公報 49-1095 号掲載) につ

いては特許法第17条の2による補正があったので

下記の通り掲載する。

庁内整理番号

7166 37  
6650 57

日本分類

2500D12K  
59 6401

手 続 補 正 費

昭和 50 年 10 月 23 日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和 48 年特許願第 202 47 号

2. 発明の名称

可視性印刷記録用基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名 称(214) 住友ベークライト株式会社

代表取締役 永 松 孝 信

4. 補正の対象

願書及び明細書(特許請求の範囲の欄及び発明  
の詳細な説明の欄)

5. 補正の内容

別紙の通り

(出願時 発明の数は 5 と記載していたが、  
発明の数は 1 の誤りであったので、願書と  
特許請求の範囲とを訂正。)



特 許 願 (B)

昭和 48 年 2 月 21 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称

可視性印刷記録用基板の製造方法

2. 発 明 者

住 所 横浜市戸塚区早戸町1492

氏 名 渡 辺 勲 (ほか1名)

3. 特許出願人

住 所 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

名 称(214) 住友ベークライト株式会社

代表取締役 野 口 保 雄

(ほか 名)

4. 添付書類の目録

(1) 願 書 副 本 1 通

(2) 明 細 書 1 通

(3) 通

6. 前記以外の発明者又は特許出願人

(1) 発 明 者

住 所 横浜市戸塚区和泉町3145

氏 名 山 岡 重 徳

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

住 所

氏 名

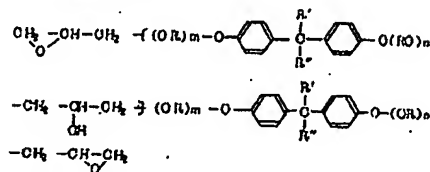
(2) 特許出願人

住 所

明 細 書 の 補 正  
(昭和48年特許願第20247号)

1 「特許請求の範囲の欄」を次の通りに補正する。

「(1) 一般式



(但し、Rは炭素原子数2～4のアルキレン基、R'は水素原子、又は炭素原子数が1～5のアルキル基、m、nは1、2又は3)で表わされるポリエーテル型エポキシ樹脂20～100重量部と、該ポリエーテル型エポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂0～80重量部とから成るエポキシ樹脂分100重量部

(2) スチレン並びにα位及び／又は核置換アルキルスチレンの中から選ばれた1種又は2種以上のスチレン類と無水マレイン酸との共重合体時(但し、無水マレイン酸単量体の構造単位を30モル%

上含む)、又は該共重合体時と、該スチレン類とマレイン酸のアルキル半エステルとの共重合体時(但しマレイン酸半エステル化物単量体の構造単位を30モル%以上含む)及び／又は該共重合体時を一部アルキルエステル化した共重合体(C')との混合物10～300重量部

(3) 分子内に少なくとも1個以上のエポキシ基を含む反応性希釈剤0～60重量部

(4) アクリロニトリル-ブタジエン共重合体0～70重量部

を主たる成分として混合してなる樹脂組成物を、繊維質絶縁基材に含浸し、金属箔を重ね合わせて、加熱圧着することを特徴とする可塑性印刷配線用基板の製造方法。」

2 第5頁第11行目

「の形式で」を「同様の形式で」に補正する。

3 第8頁第11行目

「ビハロゲンヒドリル」を「ビハロゲンノヒドリル」に補正する。

4 第9頁第10行目

「酸素」を「酸系」に補正する。

5 第9頁第17行目

「ビスフェノール系、エポキシ樹脂」を「ビスフェノール系エポキシ樹脂」に補正する。

6 第9頁下から2行目

「ノボラック樹脂、と」を「ノボラック樹脂と」に補正する。

7 第10頁第2行目

「出来る」を「出来る。」に補正する。

8 第10頁第16行目

「少なくとも。」を「少なくとも」に補正する。

9 第11頁第5行目

「モノア」を「モノマー」に補正する。

10 第16頁第8行目

「短くなると」を「短くなると」に補正する。

11 第16頁第11行目

「アープ」を「アップ」に補正する。

12 第16頁下から3行目

「アクリロトリル」を「アクリロニトリル」に補正する。

13 第17頁第6行目

「電気性能耐熱性」を「電気性能、耐熱性」に

補正する。

14 第18頁第5行目

「は混合」を「を混合」に補正する。

15 第18頁下から2行目乃至最終行

「金箔」を「金属箔」に補正する。

16 第22頁第1行目

「可撓」を「可撓性」に補正する。

17 第22頁第4行目

「範囲で好き」を「範囲で、好き」に補正する。<sup>1字訂正</sup>

18 第24頁第8行目

「耐折性」を「耐折強さ」に補正する。

19 第26頁第5行目

「2価アルコールを、」を「2価アルコールと」に補正する。

20 第29頁第12行目

「アクリロニトル」を「アクリロニトリル」に補正する。

21 第29頁第13行目

「アクリロニトル」を「アクリロニトリル」に補正する。

22 第31頁第1行目

「エトキシミラン」を「エトキシシラン」に補正する。

23 第32頁第2行目

「ミラン処理」を「シラン処理」に補正する。

24 第32頁下から3行目

「メトキシミラン」を「メトキシシラン」に補正する。

25 第33頁第7行目

「糊作」を「糊定」に補正する。

26 第33頁第10行目及び第13行目

「実施例2・3」を「実施例2, 3」に補正する。

27 第33頁第18行目

「表2・3」を「表2, 3」に補正する。

28 第36頁下から4行目

「プレス式」を「プレス方式」に補正する。

29 第37頁第1行目

「耐折性」を「耐折強さ」に補正する。

以 上

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**